

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-041147

(43)Date of publication of application : 10.02.1997

(51)Int.Cl. C23C 16/50  
 C08L101/00  
 G11B 11/10  
 H01L 21/205  
 H01L 21/285  
 H01L 21/316  
 H01L 21/318  
 H05H 1/46

(21)Application number : 07-195197

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 31.07.1995

(72)Inventor : HAYASHI SENICHI  
 SUZUKI NOBUMASA

## (54) PLASMA CVD METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To decrease the amt. of hydrogen in a film by controlling the flow rate of rare gas to a specified times or more as much as the flow rate of whole gas except for rare gas so that the electron temp. decreases and the electron density increases and that the hydrogen releasing reaction is promoted in the film forming process.

SOLUTION: The flow rate of rare gas is controlled to 5 times or more, preferably 10 times or more, as much as the whole gas amt. except for the rare gas. If the vol. flow rate of the rare gas is less than five times, the electron density does not increase so much. The upper limit of the flow rate is not specified, however, if the exhaustion function is const., the flow rate of the film forming gas decreases with the increase in the flow rate of the rare gas, which decreases the deposition rate.

The waveguide to introduce microwaves is an annular waveguide having a slot. When the substrate is an insulating substrate comprising a polymer, this method is significantly effective for a material which is durable at  $\leq 100^{\circ}\text{C}$  such as polycarbonate (durable at  $\leq 60^{\circ}\text{C}$ ).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-41147

(43) 公開日 平成9年(1997)2月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 16/50			C 2 3 C 16/50	
C 0 8 L 101/00	L S Y		C 0 8 L 101/00	L S Y
G 1 1 B 11/10	5 4 1	9075-5D	G 1 1 B 11/10	5 4 1 F
H 0 1 L 21/205			H 0 1 L 21/205	
21/285			21/285	C
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-195197

(22) 出願日 平成7年(1995)7月31日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 林 専一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 鈴木 伸昌

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 若林 忠

(54) 【発明の名称】 プラズマCVD方法

(57) 【要約】

【課題】 膜質が向上し、高性能で高速な成膜が可能な  
プラズマCVD方法を提供する。

【解決手段】 排気手段によりプラズマ発生室内及び該  
プラズマ発生室と連通した成膜室内を減圧させ、希ガス  
と希ガス以外のガスを該プラズマで発生室又は成膜室に  
供給し、該プラズマ発生室内に電気エネルギーを供給  
し、該プラズマ発生室に連通した成膜室内に配された基  
体表面に薄膜を堆積させるプラズマCVD法であって、  
該希ガスを除く全ガスの流量に対する希ガスの流量を5  
倍以上にすることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 排気手段によりプラズマ発生室内及び該プラズマ発生室と連通した成膜室内を減圧させ、希ガスと希ガス以外のガスを該プラズマ発生室又は成膜室に供給し、該プラズマ発生室内に電気エネルギーを供給し、該プラズマ発生室に連通した成膜室内に配された基体表面に薄膜を堆積させるプラズマCVD方法であって、該希ガスを除く全ガスの流量に対する希ガスの流量を5倍以上にすることを特徴とするプラズマCVD方法。

【請求項2】 該希ガスを除く全ガスの流量に対する該希ガスの流量を10倍以上にする請求項1に記載のプラズマCVD方法。

【請求項3】 該電気エネルギーがマイクロ波である請求項1または2に記載のプラズマCVD方法。

【請求項4】 マイクロ波を導入する導波管がスロット付環状導波管である請求項3に記載のプラズマCVD方法。

【請求項5】 耐熱温度が100℃以下である基体を用いる請求項1乃至4のうちのいずれか1項に記載のプラズマCVD方法。

【請求項6】 該基体がFe、Ni、Cr、Al、Mo、Au、Nb、Ta、V、Ti、Pt、Pb等の金属又はこれらの合金からなる導電性基体である請求項1乃至4のうちのいずれか1項に記載のプラズマCVD方法。

【請求項7】 該基体がポリエチレン、ポリエステル、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニール、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリイミド、アクリル、ゼラチン或いはこれらを主成分とする高分子である請求項1乃至4のうちのいずれか1項に記載のプラズマCVD方法。

【請求項8】 該基体がポリカーボネート或いはこれを主成分とする高分子である請求項1乃至5のうちのいずれか1項に記載のプラズマCVD方法。

【請求項9】 該プラズマCVD方法によって堆積させた薄膜が、窒化シリコン膜、酸化シリコン膜、酸化タンタル膜、酸化チタン膜、窒化チタン膜、酸化アルミニウム膜、窒化アルミニウム膜、弗化マグネシウム膜等の絶縁膜である請求項1乃至7のうちのいずれか1項に記載のプラズマCVD方法。

【請求項10】 薄膜がa-Si、poly-Si、SiC、GaAs等の半導体膜である請求項1乃至8のうちのいずれか1項に記載のプラズマCVD方法。

【請求項11】 薄膜がAl、W、Mo、Ti、Ta等の金属膜である請求項1乃至8のうちのいずれか1項に記載のプラズマCVD方法。

【請求項12】 希ガスがArである請求項1乃至11のうちのいずれか1項に記載のプラズマCVD方法。

【請求項13】 光磁気ディスク用基板の製造方法に用いることを特徴とする請求項1乃至12のうちのいずれか1項に記載のプラズマCVD方法。

【請求項14】 液晶表示素子用基板の製造方法に用いることを特徴とする請求項1乃至13のうちのいずれか1項に記載のプラズマCVD方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマCVD方法、特に、低温で高性能かつ高速に薄膜を形成するプラズマCVD方法に関し、特に光磁気ディスク用基板や液晶表示素子用基板の製造方法にも適用可能なプラズマCVD方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】プラズマCVD方法の一例であるマイクロ波プラズマCVD方法によるポリカーボネート上への成膜は例えば次のように行われる。マイクロ波プラズマCVD装置の成膜室内に原料ガスを導入し、同時にマイクロ波エネルギーを投入して該成膜室内にプラズマを発生させ前記ガスを励起、分解して、該成膜室内に配された基体上に堆積膜を形成する。この際通常は、原料ガスにArが含まれていないか、含まれていたとしても全ガス流量の数%以下である。しかしながら、上記従来例では、プラズマの密度が $5 \times 10^{11} / \text{cm}^3$ 程度の高密度プラズマで薄膜を形成しても、膜中の水素含有率が少なくない等問題があった。マイクロ波パワーを増加することによって水素含有率は減少するが、プラズマ中の入射イオン数が増加するために基板温度が上昇し、ポリカーボネート等のプラスチック基板を用いる場合基板が溶ける等問題があった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来例の問題点を解決し、基体の温度上昇を抑えつつプラズマ密度を増加させることにより、低温で高性能かつ高速に薄膜を形成するプラズマCVD方法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】前記の目的は以下の手段によって達成される。

【0005】即ち、本発明は、排気手段によりプラズマ発生室内及び該プラズマ発生室と連通した成膜室内を減圧させ、希ガスと希ガス以外のガスを該プラズマ発生室又は成膜室に供給し、該プラズマ発生室内に電気エネルギーを供給し、該プラズマ発生室に連通した成膜室内に配された基体表面に薄膜を堆積させるプラズマCVD方法であって、該希ガスを除く全ガスの流量に対する希ガスの流量を5倍以上にすることを特徴とするプラズマCVD方法を提供するものであり、前記希ガスを除く全ガスの流量に対する該希ガスの流量を10倍以上にすること、前記の電気エネルギーが、導入管によって導入するマイクロ波であること、マイクロ波を導入する導波管がスロット付環状導波管であること、耐熱温度が100℃以下である基体を用いること、前記基体がFe、Al、

Mo、Au、Nb、Ta、V、Ti、Pt、Pb等の金属又はこれらの合金からなる導電性基体であること、前記基体がポリエチレン、ポリエステル、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリイミド、アクリル、ゼラチン或いはこれらを主成分とする高分子であること、前記基体がポリカーボネート或いはこれを主成分とする高分子であること、前記プラズマCVD方法によって堆積させた薄膜が、窒化シリコン膜、酸化シリコン膜、酸化タンタル膜、酸化チタン膜、窒化チタン膜、酸化アルミニウム膜、窒化アルミニウム膜、弗化マグネシウム膜等の絶縁膜であること、前記薄膜がa-Si、poly-Si、SiC、GaAs等の半導体膜であること、前記薄膜がAl、W、Mo、Ti、Ta等の金属膜であること、前記希ガスがArであることを含む。また、本発明は、光磁気ディスク用基板の製造方法に用いることを特徴とするCVD方法及び液晶表示素子用基板の製造方法に用いることを特徴とするプラズマCVD方法を提案するものである。

【0006】本発明によれば希ガスを除く全原料ガスの流量に対して希ガスの体積流量を5倍以上にすることにより電子温度が低下し電子密度が高くなり、基板温度上昇を抑えつつ、プリカーサ（中間活性体：例えばSi-N-H）の反応度が進み、成膜するプロセスで水素脱離反応が促進され膜中の水素含有率が少なくなり膜質が向上し、高性能で高速な成膜が可能になる。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図面を参照して更に詳細に説明する。図1はマイクロ波プラズマCVD装置の断面図である。1は成膜室、1'はプラズマ発生室、2は被覆基体、3は被覆基体2の支持体、4は被覆基体2を加熱するヒータ、5は排気管、6は第1の原料ガス導入管、7は第2の原料ガス導入管、8は第3の原料ガス導入管、9はマイクロ波導波管、10は石英部材である。装置は排気手段とガス導入管と電気エネルギーを投入できるシステム（マイクロ波では電源・導波管、DCやRFでは電源・電極など）を備えている。

【0008】本発明の方法を実施するには図1のように成膜室1内の支持体3上に基体2を設置する。本発明のプラズマ処理により成膜する基体は導電性のものであっても、電気絶縁性のものであっても、半導体であってもよい。

【0009】導電性基体としてはFe、Ni、Cr、Al、Mo、Au、Nb、Ta、V、Ti、Pt、Pbなどの金属又はこれらの合金、例えば真鍮、ステンレス鋼等が挙げられる。

【0010】絶縁体基体としては、ポリエチレン、ポリエステル、ポリカーボネート、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミドなどの有機物のフィル

ム、シートなどが挙げられる。

【0011】次いで不図示の排気手段により成膜室内を十分排気し、ガスを導入し排気側に設けられたコンダクタンスバルブ（不図示）により所望の圧力に調整する。

【0012】本発明のプラズマCVD方法でマイクロ波プラズマCVD装置におけるプラズマ発生室1'、もしくは成膜室1の圧力は好ましくは0.1mTorr～1Torrの範囲から選択することができる。

【0013】また、プラズマ密度を測定するためにシングルプローブがプラズマ中に挿入できるように配置し、データを取り電子温度や電子密度を求められるようにしておくことが好ましい。

【0014】本発明のプラズマCVD方法でマイクロ波プラズマCVD装置により成膜する際の基体温度は使用する原料ガスの種類や堆積膜の種類、及び用途により多少異なるが、一般的に室温から400℃の範囲であるが、本発明の効果を十分発揮するには200℃以下のより低温の方が特によく、基体が前記の高分子からなる絶縁体基体の場合は耐熱温度が100℃以下が好ましい。例えばポリカーボネートは耐熱温度が60℃であるが、基体温度が60℃以下で良質な膜が高速に得られた。

【0015】次に第1の原料ガス導入管6、第2の原料ガス導入管7及び第3の原料ガス導入管8により堆積膜形成用ガス及びプラズマ発生用ガスを導入する。

【0016】堆積膜形成用ガスとしては、一般に公知のガス使用ができる。

【0017】プラズマの作用で容易に分解され単独でも堆積し得るガスは、化学量論的組成の達成やプラズマ発生室内の膜付着防止のため例えば成膜室1内の成膜用第1の及び第2の原料ガス導入管6、7を介して成膜室1へ導入することが望ましい。また、プラズマの作用で容易に分解されにくく単独では堆積し難いガスは、プラズマ発生室1内の例えばプラズマ発生用の第3の原料ガス導入管8を介してプラズマ発生室1'内へ導入することが望ましい。

【0018】a-Si、poly-Si、SiC等のSi系半導体膜を形成する場合の成膜用ガス導入管を介して導入するSi原子を含有する原料としては、SiH<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>などの無機シラン類、テトラエチルシラン（TES）、テトラメチルシラン（TMS）、ジメチルシラン（DMS）などの有機シラン類、SiF<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、SiHF<sub>3</sub>、SiH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、SiCl<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>、SiHCl<sub>3</sub>、SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、SiH<sub>3</sub>Cl、SiCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>などのハロシラン類等、常温常圧でガス状態にあるものまたは容易にガス化し得るものが挙げられる。また、この場合プラズマ発生用ガス導入管例えば第3の原料ガス導入管8を介して導入するプラズマ発生用ガスとしてはH<sub>2</sub>、He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn等が挙げられる。

【0019】Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiO<sub>2</sub>等のSi化合物系薄

膜を形成する場合の成膜用ガス導入管を介して導入するSi原子を含有する原料としては、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 等無機シラン類、テトラエトキシシラン(TEOS)、テトラメトキシシラン(TMOS)、オクタメチルシクロテトラシラン(OMCTS)等の有機シラン類、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{F}_6$ 、 $\text{SiHF}_3$ 、 $\text{SiH}_2\text{F}_2$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ 、 $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{SiH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{SiCl}_2\text{F}_2$ などのハロシラン類等、常温常圧でガス状態にあるものまたは容易にガス化し得るものが挙げられる。また、この場合のプラズマ発生用ガス導入管を介して導入する原料としては、 $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2\text{H}_4$ 、ヘキサメチルジシラゼン(HMDS)、 $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_2$ 等が挙げられる。

【0020】Al、W、Mo、Ti、Ta等の金属薄膜を形成する場合の成膜用ガス導入管を介して導入する金属原子を含有する原料としては、トリメチルアルミニウム(TMAI)、トリエチルアルミニウム(TEAI)、トリイソブチルアルミニウム(TIBA I)、ジメチルアルミニウムハイドライド(DMAIH)、タングステンカルボニル( $\text{W}(\text{CO})_6$ )、モリブデンカルボニル( $\text{Mo}(\text{CO})_6$ )、トリメチルガリウム(TM Ga)、トリエチルガリウム(TEGa)などの有機金属、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{WF}_6$ 、 $\text{TiCl}_3$ 、 $\text{TaCl}_5$ などのハロゲン化金属などが挙げられる。また、この場合のプラズマ発生用ガス導入管を介して導入するプラズマ発生用ガスとしては、 $\text{H}_2$ 、He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rnが挙げられる。

【0021】 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{WO}_3$ などの金属化合物薄膜を形成する場合の成膜用ガス導入管を介して導入する金属原子を含有する原料としては、トリメチルアルミニウム(TMAI)、トリエチルアルミニウム(TEAI)、トリイソブチルアルミニウム(TIBA I)、ジメチルアルミニウムハイドライド(DMAIH)、タングステンカルボニル( $\text{W}(\text{CO})_6$ )、モリブデンカルボニル( $\text{Mo}(\text{CO})_6$ )、トリメチルガリウム(TM Ga)、トリエチルガリウム(TEGa)などの有機金属、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{WF}_6$ 、 $\text{TiCl}_3$ 、 $\text{TaCl}_5$ などのハロゲン化金属などが挙げられる。また、この場合のプラズマ発生用ガス導入管を介して導入するプラズマ発生用ガスとしては、 $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2\text{H}_4$ 、ヘキサメチルジシラゼン(HMDS)、 $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_2$ 等が挙げられる。

【0022】本発明のプラズマ処理による堆積膜の形成は、以上の説明からも明らかなように使用するガスを適宜選択することにより窒化シリコン膜、酸化シリコン膜、酸化タンタル膜、酸化チタン膜、窒化チタン膜、酸化アルミニウム膜、窒化アルミニウム膜、弗化マグネシウム膜などの絶縁膜、a-Si、poly-Si、Si

C、GaAs等の半導体膜、Al、W、Mo、Ti、Ta等の金属膜等、各種の堆積膜を効率よく形成することが可能である。

【0023】また、本発明のプラズマ処理は表面改質にも適用できる。例えば、使用するガスを適宜選択することにより、Si、Al、Ti、Zn、Ta等の基体もしくは表面層に酸化処理或いは窒化処理さらにはB、As、P等のドーピング処理が可能である。更に本発明のプラズマ処理はクリーニング方法にも適用できる。その場合酸化物或いは有機物や重金属などのクリーニングに使用することができる。基体を酸化表面処理する場合のプラズマ発生用ガス導入管を介して導入する酸化性ガスとしては、 $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_2$ 等が挙げられる。また、基体を窒化表面処理する場合のプラズマ発生用ガス導入管を介して導入する窒化性ガスとしては、 $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2\text{H}_4$ 、ヘキサメチルジシラゼン(HMDS)等が挙げられる。この場合成膜しないので、成膜用ガス導入管を介して原料ガスは導入しない、もしくはプラズマ発生用ガス導入管を介して導入するガスと同様のガスを導入する。

【0024】基体表面の有機物をクリーニングする場合のプラズマ発生用ガス導入管から導入するクリーニング用ガスとしては、 $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_2$ 等が挙げられる。また、基体表面の無機物をクリーニングする場合のプラズマ発生用ガス導入管から導入するクリーニング用ガスとしては、 $\text{F}_2$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{CH}_2\text{F}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{NF}_3$ 等が挙げられる。この場合成膜しないので、成膜用ガス導入管を介して原料ガスは導入しない。もしくはプラズマ発生用ガス導入管を介して導入するガスと同様のガスを導入する。

【0025】本発明において希ガスを除く全ガスの流量に対する希ガス流量を5倍以上より好ましくは10倍以上にすることが肝要である。

【0026】希ガス体積流量が5倍未満では電子密度があまり高くない等好ましくなく特に上限はないが、排気能力が一定の場合、希ガス流量の増加に伴い、成膜用ガス流量が減少すると堆積速度が低下する等の問題がある。プラズマを発生させるためのマイクロ波電源は50MHz～50GHzが好ましい。電力は1～10kWが好ましい。かくしてプラズマ発生用ガス導入管よりプラズマ発生室1'内に導入されるガスと導波管を介してプラズマ発生室1'内に導入される電力によりプラズマを発生させ、該成膜室1'内に導入された成膜用ガスは反応し、基体2上に厚さ10～1000nm程度の堆積膜を成膜させる。

【0027】

【実施例】以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

(実施例1) 本発明のプラズマCVD方法を光磁気ディスク用窒化シリコン成膜に応用した実施例を図1・図2を用いて説明する。図1はマイクロプラズマCVD装置の断面図である。

【0028】基体2としては、ポリカーボネート(PC)基板〔 $\phi 3.5$ インチ、耐熱温度 $60^{\circ}\text{C}$ 〕を使用した。まず、支持体3上に基体2を設置し、排気系(不図示)を介してプラズマ発生室1<sup>′</sup>及び成膜室1内を排気し、 $10^{-6}\text{Torr}$ の値まで減圧させた。次に、第1の原料ガス導入管6から $\text{SiH}_4$ を $100\text{sccm}$ の流量で、第2の原料ガス導入管7から $\text{N}_2$ を $100\text{sccm}$ の流量で、成膜室1内に導入し、第3の原料ガス導入管8からArを $1\text{s1m}$ の流量でプラズマ発生室1<sup>′</sup>内に導入し、排気管5側に設けられたコンダクタンスバルブ(不図示)により $20\text{mTorr}$ の圧力に保持する。更に $2.45\text{GHz}$ のマイクロ波電源(不図示)より発振した $1\text{kW}$ の電力をスロット付環状導波管9を介してプラズマ発生室1<sup>′</sup>に導入しプラズマを発生させた。この際、第2の原料ガス導入管7を介して導入された窒素ガスはプラズマ発生室1<sup>′</sup>内で励起分解されて活性種となりPC基板2の方向に輸送され、第1の原料ガス導入管6を介して導入されたモノシランガスと反応し、窒化シリコン膜がPC基板2上に $100\text{nm}$ の厚さまで成膜を行った。

【0029】また、図2に横軸に第3のガスの流量/第1・第2ガスの流量、縦軸に電子密度を取ったときの関係を示す。流量比を5倍にした場合は3倍の時より電子密度が高い。その結果、 $\text{Si-N-H}$ などのプリカーサの反応が進み膜中の水素含有率が少ない良質な窒化シリコン膜が低温(PC基板に変形が観られないことから $60^{\circ}\text{C}$ 以下)で高速に成膜された。

(実施例2) 本発明のプラズマCVD方法を半導体素子保護用窒化シリコン成膜に応用した実施例を図1・図3を用いて説明する。

【0030】基体2としては、P型単結晶シリコン基板(面方位 $\langle 100 \rangle$ 、抵抗率 $10\Omega\cdot\text{cm}$ )を使用した。まず、支持体3上に基体2を設置し、排気系(不図示)を介してプラズマ発生室1<sup>′</sup>及び成膜室1内を排気し、 $10^{-6}\text{Torr}$ の値まで減圧させた。続いてヒータ4を用いシリコン基板2を $300^{\circ}\text{C}$ に加熱し、該基板をこの温度に保持した。第1の原料ガス導入管6から $\text{SiH}_4$ を $100\text{sccm}$ の流量で、第2の原料ガス導入管7から $\text{N}_2$ を $200\text{sccm}$ の流量で、成膜室1内に導入し、第3の原料ガス導入管8からArを $3\text{s1m}$ の流量でプラズマ発生室1<sup>′</sup>内に導入した。排気管5側に設けられたコンダクタンスバルブ(不図示)により $30\text{mTorr}$ の圧力に保持した。更に $2.45\text{GHz}$ のマイクロ波電源(不図示)より発振した $2\text{kW}$ の電力をマイクロ波導波管9を介してプラズマ発生室1<sup>′</sup>に導入しプラズマを発生させた。この際、第2の原料ガス導入管7

を介して導入された窒素ガスはプラズマ発生室1<sup>′</sup>内で励起分解されて活性種となりシリコン基板2の方向に輸送され、第1の原料ガス導入管6を介して導入されたモノシランガスと反応し、窒化シリコン膜がシリコン基板2上に $1.0\mu\text{m}$ の厚さまで成膜を行った。

【0031】また、図3に横軸に第3のガスの流量/第1・第2ガスの流量、縦軸に電子密度を取ったときの関係を示す。流量比を10倍にした場合は5倍の時より電子密度が高い。その結果、 $\text{Si-N-H}$ などのプリカーサの反応が進み膜中の水素含有率が少ない良質な窒化シリコン膜が高速に成膜された。

(実施例3) 本発明のプラズマCVD方法をプラスチックレンズ反射防止用窒化シリコン膜及び酸化シリコン膜の形成に応用した実施例を図1を用いて説明する。

【0032】基体2としては、直径 $50\text{mm}$ プラスチック凸レンズを使用した。まず、支持体3上に基体2を配し、排気系(不図示)を介してプラズマ発生室1<sup>′</sup>及び成膜室1内を排気し、 $10^{-6}\text{Torr}$ の値まで減圧させた。次に第1の原料ガス導入管6から $\text{SiH}_4$ を $100\text{sccm}$ の流量で、第2の原料ガス導入管7から $\text{N}_2$ を $150\text{sccm}$ の流量で、成膜室1内に導入し、第3の原料ガス導入管8からArを $2\text{s1m}$ の流量でプラズマ発生室1<sup>′</sup>内に導入し、排気管5側に設けられたコンダクタンスバルブ(不図示)により $1\text{mTorr}$ の圧力に保持する。更に $2.45\text{GHz}$ のマイクロ波電源(不図示)より発振した $1\text{kW}$ の電力をスロット付環状導波管9を介してプラズマ発生室1<sup>′</sup>に導入しプラズマを発生させた。この際、第2の原料ガス導入管7を介して導入された窒素ガスはプラズマ発生室内1<sup>′</sup>で励起、分解されて窒素原子などの活性種となり、基板2の方向に輸送され、第1の原料ガス導入管6を介して導入されたモノシランガスと反応し、窒化シリコン膜が基板2上に $21\text{nm}$ の厚さで形成された。

【0033】次に、第1の原料ガス導入管6から $\text{SiH}_4$ を $100\text{sccm}$ の流量で、第2の原料ガス導入管7から $\text{O}_2$ を $200\text{sccm}$ の流量で成膜室1内に導入し、第3の原料ガス導入管8からArを $2\text{s1m}$ の流量でプラズマ発生室1<sup>′</sup>内に導入し、排気管5側に設けられたコンダクタンスバルブ(不図示)により $1\text{mTorr}$ の圧力に保持する。更に $2.45\text{GHz}$ のマイクロ波電源(不図示)より発振した $1\text{kW}$ の電力をスロット付環状導波管9を介して成膜室1に導入しプラズマを発生させた。この際、第2の原料ガス導入管7を介して導入された酸素ガスはプラズマ発生室1<sup>′</sup>内で励起分解されて酸素原子などの活性種となり、基板2の方向に輸送され、第1の原料ガス導入管6を介して導入されたモノシランガスと反応し、酸化シリコン膜が基板2上に $86\text{nm}$ の厚さで形成された。得られた窒化シリコン膜及び酸化シリコン膜は成膜速度は $300\text{nm}/\text{min}$ 、 $360\text{nm}/\text{min}$ 、と良好で、膜質も $500\text{nm}$ 付近の反射

率が0.3%と極めて良好な光学特性であることが確認された。また干渉計でレンズ表面の曲率を参照レンズと測定比較し、成膜による変化は観測されなかった。

【0034】

【発明の効果】以上説明したように、希ガスを除く全原料ガスの流量に対して希ガスの流量を5倍以上にすることにより電子温度が低下し電子密度が高くなり、基板温度上昇を抑えつつプリカーサ（中間活性体）の反応度が進み、成膜するプロセスで水素脱離反応が促進され膜中の水素含有率が少なくなるという高性能で高速な成膜が可能になる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に使用されるプラズマCVD装置の1例を示す断面図である。

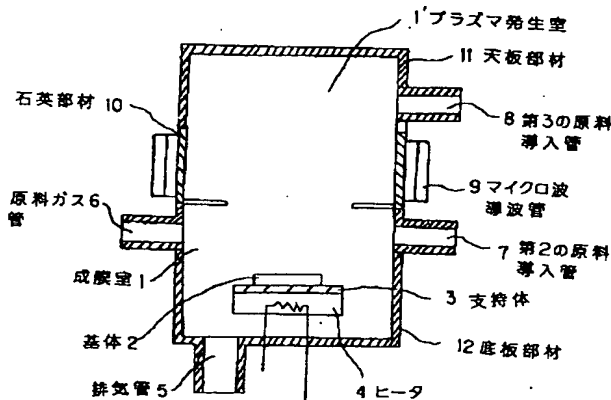
【図2】本発明の実施例1に係わるプラズマCVD装置で電子密度を測定した際の第3のガスの流量/第1・第2のガスの流量と電子密度の関係を表したグラフである。

【図3】本発明の実施例2に係わるプラズマCVD装置で電子密度を測定した際の第3のガスの流量/第1・第2のガスの流量と電子密度の関係を表したグラフである。

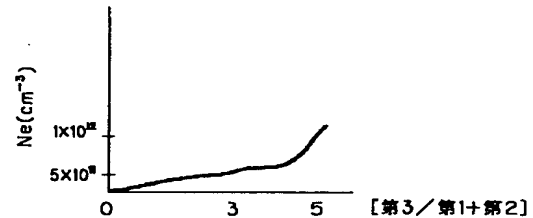
【符号の説明】

- 1 成膜室
- 1 プラズマ発生室
- 2 基体
- 3 支持体
- 4 ヒータ
- 5 排気管
- 6 第1の原料ガス導入管
- 7 第2の原料ガス導入管
- 8 第3の原料ガス導入管
- 9 マイクロ波導波管
- 10 石英部材
- 11 天板部材
- 12 底板部材

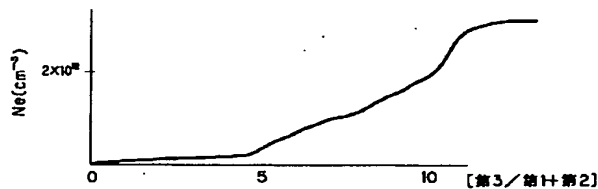
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/316			H 0 1 L 21/316	X
			21/318	B
H 0 5 H 1/46		9216-2G	H 0 5 H 1/46	B